

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **06321852 A**(43) Date of publication of application: **22.11.94**

(51) Int. Cl.

C07C 61/09
B01D 1/00
B01J 23/44
C07C 51/487
// C07B 61/00

(21) Application number: **05137007**(22) Date of filing: **17.05.93**(71) Applicant: **TOWA KASEI KOGYO KK**

(72) Inventor:
TATENO YOSHIKI
SANO TOMOHAYA
TANAKA KOTONE
MAGARA MITSUO
OKAMOTO NAOKI
KATO KAZUAKI

(54) **PRODUCTION OF**
1,3-CYCLOHEXANEDICARBOXYLIC ACID

(57) Abstract:

PURPOSE: To facilitate actualization of economic hydrogenation reaction by greatly suppressing redaction in activity of an expensive palladium catalyst and to obtain extremely high-purity 1,3-CHDA by simple procedure by bringing a solution containing the hydrogenation reaction product into contact with steam.

CONSTITUTION: In producing 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, two processes wherein the first process is carried out by hydrogenating an isophthalic acid- containing solution in the presence of

a palladium catalyst in an acid-resistant container or a container lined with an acid-resistant substance and the second process is done by bringing a 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid-containing solution obtained by the first process into contact with steam and removing the impurities transferred to the steam side are successively conducted to provide a characteristic production method of 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid. By using the high-purity 1,3-CHDA, a resin having excellent weather resistance and mechanical strength and a high-purity medicine can be produced.

COPYRIGHT: (C)1994,JPO

L2 ANSWER 1 OF 3 CAPLUS COPYRIGHT 2008 ACS on STN
 AN 1995:350844 CAPLUS
 DN 122:105303
 TI Preparation of 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid by catalytic hydrogenation
 of isophthalic acid
 IN Tateno, Yoshiaki; Sano, Tomohaya; Tanaka, Kotone; Magara, Mitsuo; Okamoto,
 Naoki; Kato, Kazuaki
 PA Towa Kasei Kogyo Kk, Japan
 SO Jpn. Kokai Tokkyo Koho, 9 pp.
 CODEN: JKXXAF
 DT Patent
 LA Japanese
 FAN.CNT 1

	PATENT NO.	KIND	DATE	APPLICATION NO.	DATE
PI	JP 06321852	A	19941122	JP 1993-137007	19930517 <--
	JP 3268890	B2	20020325		
PRAI	JP 1993-137007		19930517		

AB The title process involves two consecutive steps: (1) hydrogenation of a liquid containing isophthalic acid (I) in the presence of a Pd catalyst in an acid-resistant vessel or a vessel with a lining of an acid-resistant substance and (2) contacting the product liquid containing 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid (II) with steam and removing the impurities transferred to the steam. The hydrogen pressure for hydrogenation is preferably 2-200, more preferably 2-10 kg/cm². In the second step, a liquid containing II is continuously supplied to a packing column from one direction and steam from the other direction to contact II and steam in a countercurrent mode, while II is continuously or intermittently discharged from one side of the column and steam from the other side and the impurities transferred to the steam is condensed together with steam and removed or passed into an alkali solution for the removal, and if necessary steam is heated and recycled. This process markedly suppresses the lowering of the activity of an expensive Pd catalyst, makes economical hydrogenation possible, effectively removes impurities by the above simple procedure, and gives high-purity I, which is useful as an intermediate for resins with excellent weatherability, thermal resistance, and phys. strength and pharmaceuticals of high purity. Thus, 900 g I, 5.1 kg H₂O, and 400 g 5% Pd-C were hydrogenated at 130° and hydrogen pressure 8.5-9.8 kg/cm² for 80 min to give a reaction liquid containing II of 97.6% purity and 0.02% unreduced II which was contracted with steam at 150° in a countercurrent mode in a column packed with Raschig rings to give II free from impurities.

L1 ANSWER 1 OF 3 WPIDS COPYRIGHT 2008 THE THOMSON CORP on STN
 AN 1995-041229 [06] WPIDS
 DNC C1995-018567 [06]
 TI Preparation of 1,3-cyclohexane di:carboxylic acid used in medicines etc. - by
 hydrogenating liquid containing isophthalic acid in presence of palladium@
 catalyst
 DC A41; B05; E15; G02
 IN KATO K; MAGARA M; OKAMOTO N; SANO T; TANAKA K; TATENO Y
 PA (TOAG-C) TOWA KASEI KOGYO KK
 CYC 1
 PI JP 06321852 A 19941122 (199506)* JA 9[2] <--
 JP 3268890 B2 20020325 (200222) JA 8
 ADT **JP 06321852 A** JP 1993-137007 19930517; JP 3268890 B2 JP
 1993-137007 19930517
 FDT JP 3268890 B2 Previous Publ JP 06321852 A
 PRAI JP 1993-137007 19930517
 IPCR B01D0001-00 [I,A]; B01D0001-00 [I,C]; B01J0023-44 [I,A]; B01J0023-44
 [I,C]; C07B0061-00 [I,A]; C07B0061-00 [I,C]; C07C0051-42 [I,C];
 C07C0051-43 [I,A]; C07C0051-487 [I,A]; C07C0061-00 [I,C]; C07C0061-09
 [I,A]
 AB JP 06321852 A UPAB: 20050511
 In the presence of palladium catalyst, a liquid containing isophthalic acid is
 hydrogenated in an acid resisting container or a container lined with an
 acid resisting material on the inside surface. The solution including
 1,3-cyclohexane dicarboxylic acid is contacted with steam, and the
 impurities shifted to the steam side are removed.
 Pref. the hydrogenation is performed at a hydrogen pressure or 2-200
 kg/cm³ and concentration of isophthalic acid of 5-50 (10-40)%.
 USE/ADVANTAGE - 1,3-Cyclohexane dicarboxylic acid is used as a
 material for medicines, synthetic resin, synthetic fibres, paint, etc.
 Partic. it is used as material for resins of good heat resistance, weather
 resistance, and of good physical properties. Reduction of the activity of the
 expensive palladium catalyst can be controlled, and it becomes possible to
 perform economic hydrogenation. By contacting solution including hydrogenated
 prods. with steam, 1,3-cyclohexane dicarboxylic acid of very high purity
 can be obtd. simply.
 MC CPI: A01-E12; B10-C02; E10-C02C1; G02-A02B2; N02-F

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : **06-321852**

(43)Date of publication of application : **22.11.1994**

(51)Int.Cl.

C07C 61/09
B01D 1/00
B01J 23/44
C07C 51/487
// C07B 61/00

(21)Application number : **05-137007**

(71)Applicant : **TOWA KASEI KOGYO KK**

(22)Date of filing : **17.05.1993**

(72)Inventor : **TATENO YOSHIKI
SANO TOMOHAYA
TANAKA KOTONE
MAGARA MITSUO
OKAMOTO NAOKI
KATO KAZUAKI**

(54) PRODUCTION OF 1,3-CYCLOHEXANEDICARBOXYLIC ACID

(57)Abstract:

PURPOSE: To facilitate actualization of economic hydrogenation reaction by greatly suppressing reduction in activity of an expensive palladium catalyst and to obtain extremely high-purity 1,3-CHDA by simple procedure by bringing a solution containing the hydrogenation reaction product into contact with steam.

CONSTITUTION: In producing 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid, two processes wherein the first process is carried out by hydrogenating an isophthalic acid-containing solution in the presence of a palladium catalyst in an acid-resistant container or a container lined with an acid-resistant substance and the second process is done by bringing a 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid-containing solution obtained by the first process into contact with steam and removing the impurities transferred to the steam side are successively conducted to provide a characteristic production method of 1,3-cyclohexanedicarboxylic acid. By using the high-purity 1,3-CHDA, a resin having excellent weather resistance and mechanical strength and a high-purity medicine can be produced.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-321852

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 11 月 22 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 C 61/09		8930-4H		
B 0 1 D 1/00		9153-4D		
B 0 1 J 23/44		8017-4G		
C 0 7 C 51/487		8930-4H		
// C 0 7 B 61/00	3 0 0			

審査請求 未請求 請求項の数 4 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号 特願平5-137007

(22) 出願日 平成 5 年 (1993) 5 月 17 日

(71) 出願人 000223090
東和化成工業株式会社
東京都中央区八重洲 2 丁目 8 番 7 号

(72) 発明者 立野 芳明
静岡県富士市厚原 1333-55

(72) 発明者 佐野 智早
静岡県富士市三ツ沢 272-1

(72) 発明者 田中 琴音
静岡県富士市平垣本町 5-40

(72) 発明者 真柄 光男
静岡県沼津市根古屋 61-18

(74) 代理人 弁理士 太田 恵一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸の製造方法

(57) 【要約】

【構成】 1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸を製造するに際し、イソフタル酸含有液をパラジウム触媒の存在下で、耐酸容器内又は耐酸物質で内張りをした容器内で水素添加する第一工程、第一工程で得られた 1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸含有液と水蒸気とを接触させ、水蒸気側に移動した不純物を除去する第二工程、の二工程を逐次的に經由することを特徴とする 1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸の製造方法である。

【効果】 本発明を実施することによって、高価なパラジウム触媒の活性低下を顕著に抑制して経済的な水素添加反応を実現することが可能になり、更に、該水素化反応物含有液を水蒸気に接触させることにより、簡便な操作で非常に高い純度の 1, 3-CHDA を得ることができ、この高純度 1, 3-CHDA を用いることにより、耐侯性や物理的強度等が優れた樹脂や高純度医薬品の製造が可能になる。

1

[illegible]
$$\begin{aligned} \left\{ \frac{1}{\alpha!} \frac{\partial^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right\}_{|\alpha| \leq m} &= \left\{ \frac{1}{\alpha!} \frac{\partial^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right\}_{|\alpha| \leq m-1} \cup \left\{ \frac{1}{\alpha!} \frac{\partial^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right\}_{|\alpha|=m} \\ &= \left\{ \frac{1}{\alpha!} \frac{\partial^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right\}_{|\alpha| \leq m-1} \cup \left\{ \frac{1}{\alpha!} \frac{\partial^{\alpha}}{\partial x^{\alpha}} \right\}_{|\alpha|=m} \end{aligned}$$
[illegible][illegible][illegible][illegible]

【請求項3】 第一工程の水を添加する k_1 、 c_1 、 m_1 、 t_1 、 1.0 k_1 、 c_1 、 m_1 、 t_1 第二工程の水を添加する k_2 、 c_2 、 m_2 、 t_2 、 1.0 k_2 、 c_2 、 m_2 、 t_2 第三工程の水を添加する k_3 、 c_3 、 m_3 、 t_3 、 1.0 k_3 、 c_3 、 m_3 、 t_3 第四工程の水を添加する k_4 、 c_4 、 m_4 、 t_4 、 1.0 k_4 、 c_4 、 m_4 、 t_4 第五工程の水を添加する k_5 、 c_5 、 m_5 、 t_5 、 1.0 k_5 、 c_5 、 m_5 、 t_5 第六工程の水を添加する k_6 、 c_6 、 m_6 、 t_6 、 1.0 k_6 、 c_6 、 m_6 、 t_6 第七工程の水を添加する k_7 、 c_7 、 m_7 、 t_7 、 1.0 k_7 、 c_7 、 m_7 、 t_7 第八工程の水を添加する k_8 、 c_8 、 m_8 、 t_8 、 1.0 k_8 、 c_8 、 m_8 、 t_8 第九工程の水を添加する k_9 、 c_9 、 m_9 、 t_9 、 1.0 k_9 、 c_9 、 m_9 、 t_9 第十工程の水を添加する k_{10} 、 c_{10} 、 m_{10} 、 t_{10} 、 1.0 k_{10} 、 c_{10} 、 m_{10} 、 t_{10} 第十一工程の水を添加する k_{11} 、 c_{11} 、 m_{11} 、 t_{11} 、 1.0 k_{11} 、 c_{11} 、 m_{11} 、 t_{11} 第十二工程の水を添加する k_{12} 、 c_{12} 、 m_{12} 、 t_{12} 、 1.0 k_{12} 、 c_{12} 、 m_{12} 、 t_{12} 第十三工程の水を添加する k_{13} 、 c_{13} 、 m_{13} 、 t_{13} 、 1.0 k_{13} 、 c_{13} 、 m_{13} 、 t_{13} 第十四工程の水を添加する k_{14} 、 c_{14} 、 m_{14} 、 t_{14} 、 1.0 k_{14} 、 c_{14} 、 m_{14} 、 t_{14} 第十五工程の水を添加する k_{15} 、 c_{15} 、 m_{15} 、 t_{15} 、 1.0 k_{15} 、 c_{15} 、 m_{15} 、 t_{15} 第十六工程の水を添加する k_{16} 、 c_{16} 、 m_{16} 、 t_{16} 、 1.0 k_{16} 、 c_{16} 、 m_{16} 、 t_{16} 第十七工程の水を添加する k_{17} 、 c_{17} 、 m_{17} 、 t_{17} 、 1.0 k_{17} 、 c_{17} 、 m_{17} 、 t_{17} 第十八工程の水を添加する k_{18} 、 c_{18} 、 m_{18} 、 t_{18} 、 1.0 k_{18} 、 c_{18} 、 m_{18} 、 t_{18} 第十九工程の水を添加する k_{19} 、 c_{19} 、 m_{19} 、 t_{19} 、 1.0 k_{19} 、 c_{19} 、 m_{19} 、 t_{19} 第二十工程の水を添加する k_{20} 、 c_{20} 、 m_{20} 、 t_{20} 、 1.0 k_{20} 、 c_{20} 、 m_{20} 、 t_{20} 第二十一工程の水を添加する k_{21} 、 c_{21} 、 m_{21} 、 t_{21} 、 1.0 k_{21} 、 c_{21} 、 m_{21} 、 t_{21} 第二十二工程の水を添加する k_{22} 、 c_{22} 、 m_{22} 、 t_{22} 、 1.0 k_{22} 、 c_{22} 、 m_{22} 、 t_{22} 第二十三工程の水を添加する k_{23} 、 c_{23} 、 m_{23} 、 t_{23} 、 1.0 k_{23} 、 c_{23} 、 m_{23} 、 t_{23} 第二十四工程の水を添加する k_{24} 、 c_{24} 、 m_{24} 、 t_{24} 、 1.0 k_{24} 、 c_{24} 、 m_{24} 、 t_{24} 第二十五工程の水を添加する k_{25} 、 c_{25} 、 m_{25} 、 t_{25} 、 1.0 k_{25} 、 c_{25} 、 m_{25} 、 t_{25} 第二十六工程の水を添加する k_{26} 、 c_{26} 、 m_{26} 、 t_{26} 、 1.0 k_{26} 、 c_{26} 、 m_{26} 、 t_{26} 第二十七工程の水を添加する k_{27} 、 c_{27} 、 m_{27} 、 t_{27} 、 1.0 k_{27} 、 c_{27} 、 m_{27} 、 t_{27} 第二十八工程の水を添加する k_{28} 、 c_{28} 、 m_{28} 、 t_{28} 、 1.0 k_{28} 、 c_{28} 、 m_{28} 、 t_{28} 第二十九工程の水を添加する k_{29} 、 c_{29} 、 m_{29} 、 t_{29} 、 1.0 k_{29} 、 c_{29} 、 m_{29} 、 t_{29} 第三十工程の水を添加する k_{30} 、 c_{30} 、 m_{30} 、 t_{30} 、 1.0 k_{30} 、 c_{30} 、 m_{30} 、 t_{30} 第三十一工程の水を添加する k_{31} 、 c_{31} 、 m_{31} 、 t_{31} 、 1.0 k_{31} 、 c_{31} 、 m_{31} 、 t_{31} 第三十二工程の水を添加する k_{32} 、 c_{32} 、 m_{32} 、 t_{32} 、 1.0 k_{32} 、 c_{32} 、 m_{32} 、 t_{32} 第三十三工程の水を添加する k_{33} 、 c_{33} 、 m_{33} 、 t_{33} 、 1.0 k_{33} 、 c_{33} 、 m_{33} 、 t_{33} 第三十四工程の水を添加する k_{34} 、 c_{34} 、 m_{34} 、 t_{34} 、 1.0 k_{34} 、 c_{34} 、 m_{34} 、 t_{34} 第三十五工程の水を添加する k_{35} 、 c_{35} 、 m_{35} 、 t_{35} 、 1.0 k_{35} 、 c_{35} 、 m_{35} 、 t_{35} 第三十六工程の水を添加する k_{36} 、 c_{36} 、 m_{36} 、 t_{36} 、 1.0 k_{36} 、 c_{36} 、 m_{36} 、 t_{36} 第三十七工程の水を添加する k_{37} 、 c_{37} 、 m_{37} 、 t_{37} 、 1.0 k_{37} 、 c_{37} 、 m_{37} 、 t_{37} 第三十八工程の水を添加する k_{38} 、 c_{38} 、 m_{38} 、 t_{38} 、 1.0 k_{38} 、 c_{38} 、 m_{38} 、 t_{38} 第三十九工程の水を添加する k_{39} 、 c_{39} 、 m_{39} 、 t_{39} 、 1.0 k_{39} 、 c_{39} 、 m_{39} 、 t_{39} 第四十工程の水を添加する k_{40} 、 c_{40} 、 m_{40} 、 t_{40} 、 1.0 k_{40} 、 c_{40} 、 m_{40} 、 t_{40} 第四十一工程の水を添加する k_{41} 、 c_{41} 、 m_{41} 、 t_{41} 、 1.0 k_{41} 、 c_{41} 、 m_{41} 、 t_{41} 第四十二工程の水を添加する k_{42} 、 c_{42} 、 m_{42} 、 t_{42} 、 1.0 k_{42} 、 c_{42} 、 m_{42} 、 t_{42} 第四十三工程の水を添加する k_{43} 、 c_{43} 、 m_{43} 、 t_{43} 、 1.0 k_{43} 、 c_{43} 、 m_{43} 、 t_{43} 第四十四工程の水を添加する k_{44} 、 c_{44} 、 m_{44} 、 t_{44} 、 $1.$

【請求項4】 第一工程において、1、3-シクロヘキサンジカルボン酸含有液を左塔の一方から連続的に供給しながら、それと対向の方向から、連続的に水蒸気を供給し、他方から1、3-シクロヘキサンジカルボン酸を連続的に又は連続的に排出しながら、それと対向の方向から水蒸気を排出し、1、3-シクロヘキサンジカルボン酸と水蒸気とを向流接触させ、水蒸気側に移動した不純物を、水蒸気と共に凝縮させ、除去するか、又はアルコール水溶液に通して除去した後、必要に応じて水蒸気を加熱し、再使用することを特徴とする請求項1～3の何れかに記載の1、3-シクロヘキサンジカルボン酸の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 〇 〇 〇 1 】

【産業上の利用分野】

【0002】本発明は、1, 3-シクロヘキサンジカルボン酸（以下、1, 3-CHDAと云うことがある。）の製造方法に関する。

【 0 0 0 3 】

【従来の技術】

【０００４】１，３－ＣＨＤＡは、医薬品や合成樹脂、合成繊維、塗料等の原料として有用であり、特に、耐熱性、耐候性、物理的強度等の優れた樹脂や繊維製造用の原料として用いられる。

【0005】1, 3-CHDAを製造する方法としては、工業用原料として製造されているイソフタル酸（以下、IPAと云うことがある。）の中でも純度の高い物を用い、ベンゼン環を水素化して得る方法が代表的であり、既にいくつかの方法が報告されている。

【０００６】それらの方法の中には、大きく分けると、
IPAの酸部分を一度ナトリウム等の金属塩にしたり、

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} &= \frac{1}{2^n} \quad \text{and} \quad \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} = \frac{1}{2^n} \\ \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} &= \frac{1}{2^n} \quad \text{and} \quad \frac{1}{2} \left(\frac{1}{2} \right)^{n-1} = \frac{1}{2^n} \end{aligned}$$
[illegible][illegible]

【 () () () () 】

【解題方針: 角の度数を求める問題】

【0010】最近、1, 3-CHDHAを原料として用いる樹脂等の分野において国際的な競争力・高度な機能を有する製品が要求されるにつれて、その原料にも国際的な価格競争力がありながら極めて不純物の少ない品、例えば、1, 3-CHDHAの純度が99.9重量%程度の高純度品や、塩素等の無機物の少ない品、シクロヘキサンカルボン酸類酸体等の不純物の少ない品等が従来品とあまり変わらない価格で提供されることが要望されている。

【〇〇一】しかしながら、従来の製造方法により得られる1, 3-CHDAには、現在の高度な品質上の要求に答えられるほど高い純度ではなく、例えば何らかの製造方法が考察されたとしても、極めて繁雑で高価なプロセスが要求され、実用性が無いと云う課題が残されていた。

【〇〇一〇二】例えば、前記のイソフタル酸をナトリウム塩にしてから還元する方法について云えば、実際に追試を試みると、触媒の活性低下が激しく、還元に必要な触媒の費用が極めて高価になると云う課題があったのである。

【0013】また、その他にも、反応時に副成する4-メチルシクロヘキサancarボン酸等のシクロヘキサancarボン酸類縁体や、原料IPAの溶解に使用するアルカリや水素化反応物からの1, 3-CHDAの回収の際に使用する酸から生じる硫酸ナトリウム、塩化ナトリウム等の無機塩類の不純物が、1, 3-CHDAに混入するのを避けられないと云う致命的な課題も残されていた。

【0014】従って、この方法によって得られた1, 3-CHDAを原料として用いた樹脂等の重合反応の際

に、原料中の不純物の存在に起因する反応のムラが発生することや、得られた樹脂等の製品の耐熱性や物理的強度、耐候性等が原料中の不純物によって著しく損なわれること等の欠点があり、それらの欠点の改善も課題として残されていた。

【0015】また、例えば、前記イソフタル酸を直接還元する方法について云えば、触媒として用いられているロジウムがパラジウムやルテニウムの10倍程度と云う極めて高価なものでありながら、その価格ほどには触媒寿命が長くなく、また、反応生成物中の目的物の純度が96%程度と低く、且つ、反応時に副成するシクロヘキサシカルボン酸類縁体等の不純物が1, 3-CHDAに混入するのを避けられないと云う課題も残されていたのである。

【0016】これらの課題を解決する手段として、1, 3-CHDA含有物の結晶化も考えられるが、1, 3-CHDAと副成物であるシクロヘキサシカルボン酸類縁体との構造及び性質が比較的似ているため、結晶化により96%程度の1, 3-CHDA純度を99.9%以上に向上することはそれほど容易ではない。

【0017】その他に、触媒の使用を繰り返すにつれて、未還元物を残さないためには高い温度や高い圧力が要求されるが、その厳しい温度条件故に反応生成物の1, 3-CHDA純度が低くなると云う課題も残されていた。

【0018】前記に開示されている1, 3-CHDAの製造方法では、活性の失われていない新しい触媒を用いて製造した例が開示されており、表面上は比較的高い純度の1, 3-CHDAが得られる方法に見えるが、本発明者等の追試によれば、触媒を繰り返して使用した場合には、殆ど全ての方法が低い純度の1, 3-CHDAを生成し、そのままでは実用に耐えないことが明らかになった。

【0019】その原因は、多くの場合、不純物は生成しているけれども、触媒の担体として使用している活性炭等の吸着点に優先的に吸着される故、見掛け上1, 3-CHDAの純度が高く見えるだけであり、活性炭等の吸着容量は少ないので、その吸着容量が満たされた後は、本来生成している不純物が反応で生成したままの割合で検出されることにあつたと思われる。

【0020】また、従来の製造方法では、ステンレス製の耐圧容器が採用されているが、本発明者等の詳細な研究によれば、通常のスチンレス製容器にIPAや1, 3-CHDAの液を入れ、水素添加反応が行われる程度の温度で容器壁と接触させた場合には、ステンレス鋼の成分であるニッケル、鉄、クロム、モリブテン等が液中に溶出し、ある濃度以上に金属が溶出してくると、その金属が触媒毒となって触媒の活性を著しく減衰させることが明らかになった。

【0021】本発明者等の研究によれば、溶出した金属

の濃度が5~10ppm程度まではあまり深刻な影響は無いが、20ppm程度から影響が大きくなり始めるので、この溶出金属による触媒寿命の短縮と云う課題についても対策を講ずることが望まれていたのである。

【0022】これらの事情から、従来の方法では触媒の活性低下が早いので経済的な製造が出来なかったこと、また、1, 3-CHDAを得るうえで、従来の反応からは見掛け以上に多くの不純物が生成しているの、反応生成物は到底最近の高度な要求を満たすに至らず、更に、従来の技術で1, 3-CHDAの純度を高くすることも困難であったことから、前記諸々の課題を解決する方法の開発が切望されていたのである。

【0023】

【課題を解決するための手段】

【0024】本発明者等は、IPA又はそのアルカリ塩の各種反応に対する挙動や水素化反応物の性質を研究し、その経済的な工程の実現や製品の高純度化の方法を鋭意検討した結果、触媒の活性低下の原因が従来使用されているステンレス鋼等の耐圧金属容器壁から溶出してきたニッケル、クロム、モリブデン、鉄等であることを見出し、反応容器として高耐酸性の容器又は耐酸物質で内張りをした容器を採用することにより、触媒活性の低下を顕著に抑制して経済的な水素添加反応を実現することに成功し、更に、該水素化反応物含有液を水蒸気に接触させることにより、非常に高い純度の1, 3-CHDAを得ることに成功し、本発明を完成するに至つた。

【0025】以下に本発明の内容を詳細に説明する。

【0026】本発明は、第一に、1, 3-シクロヘキサシカルボン酸を製造するに際し、IPA含有液をパラジウム触媒の存在下で、耐酸容器内又は耐酸物質で内張りをした容器内で水素添加する第一工程、第一工程で得られた1, 3-シクロヘキサシカルボン酸含有液と水蒸気とを接触させ、水蒸気側に移動した不純物を除去する第二工程、の二工程を逐次的に経過することを特徴とする1, 3-シクロヘキサシカルボン酸の製造方法である。

【0027】本発明は、第二に、第一工程の水素添加を2kg/cm²以上、200kg/cm²未満の水素圧力下で実施することを特徴とする前記第一記載の1, 3-シクロヘキサシカルボン酸の製造方法である。

【0028】本発明は、第三に、第一工程の水素添加を2kg/cm²以上、10kg/cm²未満の水素圧力下で実施することを特徴とする前記第一記載の1, 3-シクロヘキサシカルボン酸の製造方法である。

【0029】本発明は、第四に、第二工程に於いて、1, 3-シクロヘキサシカルボン酸含有液を充填塔の一方から連続的に供給しながらそれとは逆の方向から連続的に水蒸気を供給し、他方から1, 3-シクロヘキサシカルボン酸を断続的に又は連続的に排出しながらそれとは逆の方向から水蒸気を排出して1, 3-シクロヘ

ようにジャケット等の構造を備えておき、塔（A）の下部と塔（B）の上部をつなぐ配管の途中に水蒸気を循環させる機能を有するポンプ（P）を塔（A）側が排出側になるように備えておく。

【0047】次に、該装置のポンプ（P）を運転しながら、塔（A）の上部から加熱した1，3-CHDA含有液を連続的に導入し、塔（A）下部から抜き取り、それと同時に、塔（B）上部から加熱したアルカリ水溶液を連続的に導入し、塔（B）下部から抜き取る。

【0048】このとき、塔（A）に供給する1，3-CHDA含有液の好ましい濃度は2～40％であるが、更に好ましくは、5～30％である。

【0049】また、塔（B）に供給するアルカリ水溶液の好ましい濃度は1～50％であるが、更に好ましくは1～20％である。

【0050】塔（A）に供給する1，3-CHDA含有液の供給速度は、濃度や温度やその中に含有されている不純物の濃度等により左右されるが、凡そ、塔（A）の容量の1～6倍量／毎時程度が好ましい。

【0051】このとき、1，3-CHDAの供給速度が1倍／毎時未満の場合には必要以上に効率を低下させることになるので好ましくなく、6倍を超えた場合には不純物の除去が不完全になることがあるので好ましくない。

【0052】また、アルカリ水溶液の塔（B）に対する供給速度は、塔（B）の容量の1～6倍／毎時程度が好ましいが、この範囲を外れた場合には、何れもアルカリが無駄になったり不足になったりすることがあって好ましくない。

【0053】本発明に有利に使用できるアルカリには水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、リン酸三ナトリウム等が挙げられるが、アルカリの中でもカルシウム塩はスケールの原因になることが多く、炭酸塩はガスが発生するので何れも採用することは可能であるがあまり好ましくはない。

【0054】ポンプ（P）の水蒸気循環量は、水蒸気を凝縮した水の量に換算したときに、塔（A）の容量の0.1～1.6倍／毎時程度が好ましいが、この範囲を外れた場合には、何れも第二工程のコストや収率に良い影響を与えないので好ましくない。

【0055】前記組み合わせの第二工程を採用した場合には、各塔及び配管を100～150℃、更に好ましくは102～130℃の範囲の温度に保持することが推奨されるが、塔（A）と塔（B）の温度が異なった場合には、供給された1，3-CHDA含有液が沸騰したり、水蒸気が凝縮したりして、塔内の物質の収支バランスが

取りにくいので好ましくなく、温度範囲が100℃未満の場合には不純物の除去が不充分になることが多く、150℃を超えた場合には分解等により歩留りが低下することがあるので何れも好ましくない。

【0056】前記塔（B）については、水蒸気中に含まれる不純物がアルカリ側に吸収され移動する速度が極めて速いので、塔（A）の上部から出た不純物を含有した水蒸気をシャワー状のアルカリ水溶液に接触させる方法やアルカリ水溶液の中に直接水蒸気を吹き込む方法も採用することができる。

【0057】以上のように、本発明を実施することにより、水素添加触媒の活性低下を抑え、触媒の寿命を著しく長く保つことが可能になり、これによってIPAを直接水素添加反応に供して1，3-CHDAを得る方法が経済的に可能になり、更に、現在の高度な要求に充分に応えられる高い品質の、1，3-CHDAを製造することが可能になる。

【0058】

【実施例】

【0059】以下に、参考例及び実施例を掲げて本発明の内容を更に具体的に説明するが、本発明の範囲はこれらの例に限定されるものではない。

【0060】〔実施例-1〕（第一工程）

【0061】フッ素樹脂（テフロン）製の攪拌羽根を取り付けた容量500mlのガラス製オートクレーブにイソフタル酸30g、水270g並びに10％パラジウム-炭素触媒（エヌ・イー・ケムキャット社製）10gを入れ、温度130℃、水素圧8.3～9.8kg/cm²で水素化を行った結果、50分後に水素の吸収が認められなくなり、反応が終了した。

【0062】反応液をオートクレーブから取り出し、60℃に保持して触媒を濾過し、濾液を得た。

【0063】この濾液をガスクロマトグラフ法にて分析した結果、固形分中の1，3-CHDAの純度は98.0％であり、未還元物量は0.01％、不純物の種類は3-メチルシクロヘキサノカルボン酸とシクロヘキサノカルボン酸のみであった。

【0064】次いで、回収した触媒にイソフタル酸30g及び水270gを加えて同様の水素化を繰り返した。

【0065】回収した触媒を使用して水素化の繰り返しの7回目まで行ったが、触媒の水素化活性の指標になる反応時間、1，3-CHDA純度及び未還元物の量に殆ど変化は見られなかった。

【0066】繰り返して水素化した結果を表1に示す。

【0067】

【表1】

表 1

繰返し回数	反応時間 (分)	1, 3-CHDA 純度 (%)	未還元物 (%)
1回目	5.0	98.0	0.01
10	5.3	97.7	0.01
20	5.4	97.6	0.01
40	5.5	97.4	0.01
70	5.5	97.3	0.01

【0068】実施例 1 (第一工程)

【0069】実施例 1 の工程 1 の結果、反応温度 130℃、水素圧力 8.5～9.8 kg/cm² の条件下で水素化を行った結果、反応開始後 80 分で水素の吸収が認められなくなり、反応が終了した。

【0070】この結果、水素化に要する反応時間が 10 分以内であった。

【0071】

【0072】

表 2

繰返し回数	反応時間 (分)	1, 3-CHDA 純度 (%)	未還元物 (%)
1回目	5.0	98.0	0.01
10	8.5	97.0	0.01
20	28.0	98.8	0.04
以降中止	—	—	—

【0073】実施例 2 (第一工程)

【0074】反応液を 60℃以上で冷却した後オートクレーブから取り出し、ろ過して、濾液を分析した結果、1, 3-CHDA 純度は 97.1% であり、未還元物含量は 0.02% であった。

【0075】実施例 3 (第一工程)

【0076】実施例 2 と同じオートクレーブに、イソフタル酸 600 g、水 5.4 kg、並びに 10% パラジウム-炭素触媒 120 g を入れ、温度 140℃、水素圧力 5～6 kg/cm² で水素化を行った結果、反応開始後 140 分で水素の吸収が認められなくなり、反応が終了した。

【0077】反応液を冷却した後、実施例 2 と同様にして加熱濾過し、冷却して、濾液を分析した結果、1, 3-CHDA 純度は 95.8% であり、未還元物含量は 0.02% であった。

【0078】実施例 4 (第一工程)

【0079】触媒として 7.5% パラジウム-炭素触媒を 280 g 使用し、反応温度を 150℃ とし、水素圧力を 8.5～9.8 kg/cm² とした他は実施例 3 と同様にして水素化した結果、反応時間は 70 分で、分析結果は、1, 3-CHDA 純度が 96.2%、未還元物含量が 0.02% であった。

【0080】実施例 5 (第一工程)

【0081】実施例 2 と同じオートクレーブに、イソフタル酸 900 g、水 5.1 kg、並びに 10% パラジウム-炭素触媒 100 g を入れ、温度 130℃、水素圧力 8.5～9.8 kg/cm² で水素化を行った結果、反応開始後 80 分で水素の吸収が認められなくなり、反応が終了した。

【0082】実施例 2 と同様にして濾液を分析した結果、1, 3-CHDA 純度は 97.6% であり、未還元物含量は 0.02% であった。

【0083】実施例 6 (第二工程)

【0084】ジャケット付のステンレス製の塔 (B) とそれ以外の各々の接液部をガラスライニングした図 1 に示す加熱ジャケット付設備を用意し、図のように加熱ジャケット付配管を接続した。

【0085】各々の寸法は、塔 (A) の容器 (1) (内径 5 cm、長さ 20 cm)、カラム (2) (内径 5 cm、長さ 200 cm、容量 3900 ml)、液受器 (3) (内径 5 cm、長さ 70 cm)、塔 (B) の容器 (4) (内径 5 cm、長さ 20 cm)、カラム (5) (内径 5 cm、長さ 200 cm、容量 3900 ml)、液受器 (6) (内径 5 cm、長さ 70 cm) とし、カラム (2) には内径 3 mm、外径 6 mm、長さ 6 mm の磁製のラシヒリングを、カラム (5) には 5 mm×12 mm の金網をそれぞれ充填した。

【0086】また、容器 (1) の上部には 1, 3-CHDA 含有液の入口 (a) を、側面には水蒸気出口 (b) を、液受器 (3) の側面には水蒸気入口 (c) を、下部には 1, 3-CHDA の排出口 (d) を、容器 (4) の上部にはアルカリ水溶液の入口 (e) を、側面には水蒸

気出口 (f) を、液受器 (6) の側面には水蒸気入口 (g) を、下部にはアルカリ水溶液の取出口 (h) をそれぞれ取り付け付けた。

【0087】最初に装置のジャケット部に 4.8 kg/cm^2 の蒸気圧をかけ、系内の温度を 150°C に調節し、次いで、水蒸気循環ポンプ (9) を毎分 57 ml (水としての量) の速さで運転して水蒸気入口 (c) に向けて水蒸気を送り、系内の水蒸気を循環させた。

【0088】次に、ポンプ (8) を運転して 10% の水酸化ナトリウム水溶液を毎分 67 ml の速さで入口 (e) に送り、実施例-2 で製造した $1, 3\text{-CHDA}$ 含有液 (濃度 20% 、 $1, 3\text{-CHDA}$ 純度 97.1%) をポンプ (7) で毎分 133 ml の速さで送り、 10 分毎に各塔の排出口 (d) 及び取出口 (h) から各々の液の抜き取りを行った。

【0089】 1 時間後及び 2 時間後に液受器 (3) の排出口 (d) から生成された $1, 3\text{-CHDA}$ 含有液を抜き取って分析した結果、不純物は検出されなかった。

【0090】[実施例-7] (第二工程)

【0091】下記に示す条件の他は実施例-6 と同じ方法で処理を行った。

【0092】配管及び装置内部温度を 130°C とし、 $1, 3\text{-CHDA}$ 含有液として実施例-5 の条件で得たもの (濃度 15% 、 $1, 3\text{-CHDA}$ 純度 97.6%) を用い、入口 (a) への供給速度を毎分 133 ml とし、 10% 水酸化ナトリウム水溶液の入口 (e) への供給速度を毎分 67 ml とした。

【0093】また、水蒸気循環ポンプ (9) の供給速度を水の量で毎分 71 ml とし、該装置を運転し、 1 時間後及び 2 時間後に液受器 (3) の排出口 (d) から抜き取った液を分析した結果、不純物は検出されなかった。

【0094】[実施例-8] (第二工程)

【0095】実施例-6 の装置内部の温度を 110°C に調節し、 $1, 3\text{-CHDA}$ 含有液として実施例-3 の条件で製造したもの ($1, 3\text{-CHDA}$ 純度 95.8% 、濃度 10%) を用い、入口 (a) への供給速度を毎分 200 ml とし、 5% のアルカリ水溶液を用いて、その入口 (e) への供給速度を毎分 134 ml とし、水蒸気循環ポンプ (9) の供給速度を水の量で毎分 71 ml とし、実施例-6 と同様に運転し、 1 時間後及び 2 時間後に液受器 (3) の排出口 (d) から抜き取った液を分析した結果、不純物は検出されなかった。

【0096】[実施例-9] (第二工程)

【0097】実施例-6 の塔 (B) として、充填物の入っていない、内径 12 cm 、長さ 100 cm 、容積 11300 ml のステンレス容器を用い、水蒸気出口 (b) と水蒸気入口 (g) の間には、液が逆流しないように逆止弁を取り付け、水蒸気が水蒸気出口 (b) から水蒸気入口 (g) に流れるようにした。

【0098】容器 (B) の水蒸気入口 (g) がアルカリ

水溶液の液面下になるように、濃度 20% の水酸化カリウム 5000 ml を入れ、全体の系を 130°C に保った。

【0099】実施例-5 の条件で製造した $1, 3\text{-CHDA}$ 含有液 ($1, 3\text{-CHDA}$ 純度 97.6% 、濃度 15%) を毎分 67 ml の速さで入口 (a) から供給し、アルカリの連続的な供給と抜き取りをしない他は実施例-6 と同様に装置を運転して、 1 時間目及び 2 時間目に、排出口 (d) から抜き出した液を分析した結果、不純物は検出されなかった。

【0100】[実施例-10] (第二工程)

【0101】実施例-6 の塔 (A) のみを用いて、水蒸気入口 (c) に外部のジャケットと同じ蒸気圧の水蒸気が入るように配管を接続し、水蒸気出口 (b) に絞り弁と冷却器を取り付け、排出される水蒸気を凝縮させる構造にした。

【0102】装置及び配管のジャケットに 2.0 kg/cm^2 の水蒸気圧をかけて温度を 120°C に保持し、水蒸気入口 (c) の弁を開けて装置内部に水蒸気を導入し、水蒸気出口 (b) の弁を開けて冷却されて排出されて来る凝縮水の量を毎分 57 ml になるように調節した。

【0103】次いで、実施例-4 の条件で製造した $1, 3\text{-CHDA}$ 含有液 ($1, 3\text{-CHDA}$ 純度 96.2% 、濃度 10%) をポンプ (7) で毎分 100 ml の速さで入口 (a) に供給し、水蒸気入口 (c) の弁を調節して排出口 (d) から排出される精製された $1, 3\text{-CHDA}$ 含有液の濃度が 10% になるように調節した。

【0104】排出口 (d) から 10 分毎に液を排出し、 1 時間目及び 2 時間目の抜き取り液を分析した結果、不純物は検出されなかった。

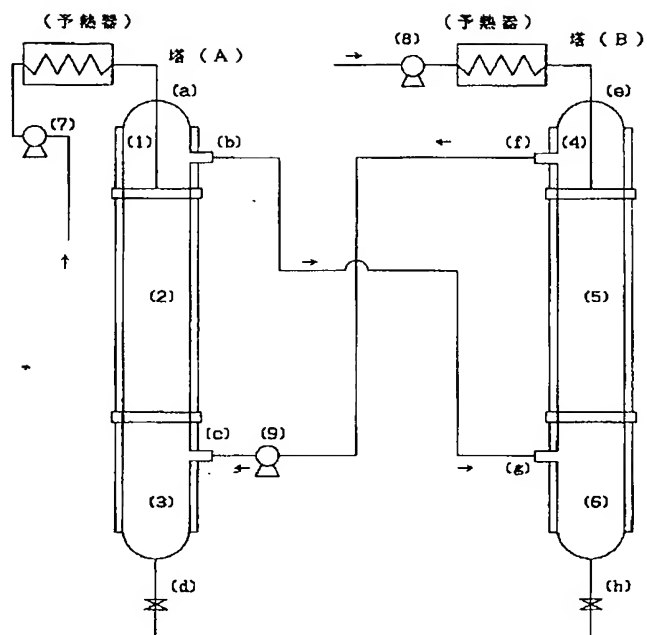
【0105】[実施例-11] (第二工程)

【0106】図2に示すように、実施例-6 の塔 (B) に代えてジャケット付の塔 (C) (材質、 SUS316) を用意し、その塔 (C) の構造を塔 (B) と同様に上から、容器 (10) (内径 12 cm 、長さ 20 cm)、アルカリシャワー装置 (11) (内径 12 cm 、長さ 50 cm 、容積 22600 ml)、及び液受器 (12) (内径 12 cm 、長さ 50 cm 、容積 11300 ml) とした。

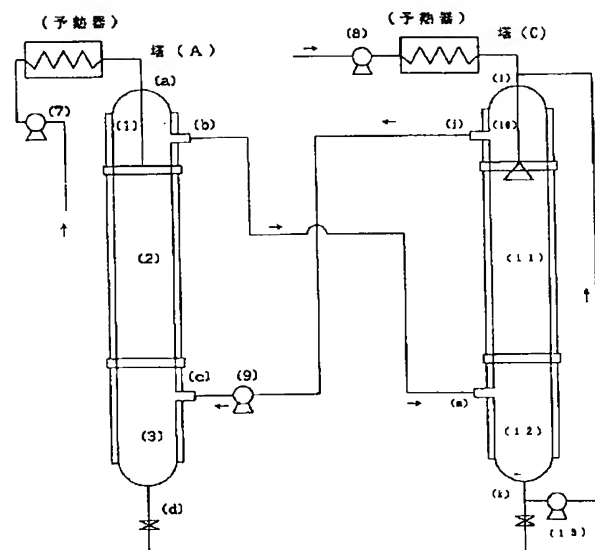
【0107】容器 (10) の上部にはアルカリ液入口 (i) を、また内部には、アルカリの配管の先端に分配器をつけてアルカリ液入口 (i) から入ったアルカリ液がアルカリシャワー装置 (11) 内で均一にシャワー状に分散される構造とし、容器 (10) の側面には水蒸気出口 (j) を取り付け、その外側に絞り弁及び冷却器を取り付けた。

【0108】液受器 (12) の下部には液の出口 (k) を、側面には水蒸気入口 (m) と弁を取り付け、アルカリ液入口 (i) と出口 (k) との間にポンプ (13) を

【図 1】



【図 2】



フロントページの続き

(72)発明者 岡本 直記
千葉県松戸市南花島 4-61-17

(72)発明者 加藤 和昭
埼玉県北葛飾郡吉川町中曽根477